

КАРБОЦЕПНЫЕ ПОЛИМЕРЫ И СОПОЛИМЕРЫ

XV. СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭФИРОВ ВИНИЛФОСФИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Г. С. Колесников, Е. Ф. Родионова

Продолжая начатое нами и Федоровой [1] изучение полимеризации эфиров винилфосфиновой кислоты, мы синтезировали ряд новых эфиров этой кислоты и получили их полимеры. Ранее одним из нас и Погосяном [2] было показано, что увеличение длины *n*-алкильного радикала в 2-алкоксистиролах приводит к понижению скорости полимеризации, в то время как в случае 4-алкоксистирола величина *n*-алкильного радикала не влияет на скорость полимеризации. Представляло интерес выяснить, влияет ли величина алкильного радикала на скорость полимеризации эфиров винилфосфиновой кислоты. Известно, что увеличение длины *n*-алкильного радикала до C_7-C_8 в эфирах акриловой кислоты [3], 4-*n*-алкилстиролах [4] и 4-*n*-алкоксистиролах [5, 6] приводит к понижению температуры стеклования полимеров, полученных из этих ненасыщенных соединений; дальнейшее увеличение длины *n*-алкильного радикала приводит к повышению температуры стеклования полимеров. Если эта закономерность является общей, то аналогичная картина должна наблюдаться и в случае полимеров винилфосфиновой кислоты.

Эфиры винилфосфиновой кислоты были получены отщеплением хлористого водорода от соответствующих эфиров β -хлорэтилфосфиновой кислоты, синтезированных, в свою очередь, взаимодействием соответствующего спирта или с хлорангидридом β -хлорэтилфосфиновой кислоты или с продуктом реакции треххлористого фосфора с дихлорэтаном в присутствии безводного хлористого алюминия, как это описано ранее [1]. Взаимодействием хлорангидрида β -хлорэтилфосфиновой кислоты со спиртами были получены *n*-гексиловый, *n*-гептиловый и вторичный *n*-октиловый эфиры β -хлорэтилфосфиновой кислоты; реакцию проводили в присутствии триэтиламина при 0—4°. *n*-Пропиловый, изопропиловый и изоамиловый эфиры β -хлорэтилфосфиновой кислоты были получены действием соответствующих спиртов на продукт взаимодействия треххлористого фосфора и дихлорэтана в присутствии хлористого алюминия. Свойства и выходы эфиров β -хлорэтилфосфиновой кислоты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Эфиры β -хлорэтилфосфиновой кислоты

| Эфир β -хлорэтилфосфиновой кислоты | Выход, % | Т. кип., °C (мм) | d_4^{20} | n_D^{20} |
|--|----------|----------------------------|------------|------------|
| <i>n</i> -Пропиловый | 60 | 90—91 (3,5) | 1,0914 | 1,4435 |
| Изопропиловый | 27 | 73,5—74 (1,5) | 1,0469 | 1,4322 |
| Изоамиловый | 57 | 159 (4) | 1,0317 | 1,4464 |
| <i>n</i> -Гексиловый | 50 | 50 (< 1·10 ⁻³) | 1,0144 | 1,4492 |
| <i>n</i> -Гептиловый | 47 | 77 (< 1·10 ⁻³) | 0,9998 | 1,4515 |
| втор.-Октиловый * | 29 | 92 (< 1·10 ⁻³) | 0,9609 | 1,4463 |

* Отщепилась часть хлора в виде хлористого водорода.

Отщепление хлористого водорода от эфиров 3-хлорэтилфосфиновой кислоты проводили действием триэтиламина при 80° в течение 5 часов. Свойства и выходы эфиров винилфосфиновой кислоты приведены в табл. 2.

Таблица 2

Эфиры винилфосфиновой кислоты.

| Эфир винилфосфиновой кислоты | Выход, % | Т. кип., $^{\circ}\text{C}$ (м.м.) | d_4^{20} | n_D^{20} |
|------------------------------|----------|------------------------------------|------------|------------|
| <i>n</i> -Пропиловый | 45 | 83—83,5 (3) | 1,0057 | 1,4350 |
| Изопропиловый | 32 | 58—59 (2) | 0,9948 | 1,4263 |
| Изоамиловый | 50 | 129 (3) | 0,9619 | 1,4400 |
| <i>n</i> -Гексиловый | 54 | 62 ($<1 \cdot 10^{-3}$) | 0,9515 | 1,4450 |
| <i>n</i> -Гептиловый | 46 | 64 ($<1 \cdot 10^{-3}$) | 0,9412 | 1,4478 |
| втор.-Октиловый | 14 | 66 ($<1 \cdot 10^{-3}$) | 0,9234 | 1,4454 |

Была проведена полимеризация указанных в табл. 2 эфиров винилфосфиновой кислоты (за исключением втор. октилового) и синтезированных ранее [1] метилового, этилового, *n*-бутилового и изобутилового эфиров винилфосфиновой кислоты, для чего мономеры нагревали в атмосфере азота в запаянных ампулах при 50° в присутствии 2 мол.% перекиси бензоила. Был определен выход полимера при различной продолжительности полимеризации; результаты опытов приведены в табл. 3 и на рис. 1.

Таблица 3

Полимеризация эфиров винилфосфиновой кислоты

| Эфир винилфосфиновой кислоты | Продолжительность реакции, часы | Выход полимера, % | Продолжительность реакции, часы | Выход полимера, % |
|------------------------------|---------------------------------|-------------------|---------------------------------|-------------------|
| Метиловый | 5 | 22,8 | 81 | 90,0 |
| | 10 | 35,2 | 100 | 92,5 |
| | 30 | 73,0 | 220 | 94,0 |
| Этиловый | 5 | 15,9 | 72 | 74,3 |
| | 15 | 34,8 | 100 | 81,0 |
| | 25 | 44,4 | 136 | 84,5 |
| | 36 | 55,7 | 186 | 89,0 |
| <i>n</i> -Пропиловый | 5 | 28,1 | 75 | 79,2 |
| | 15 | 39,3 | 158 | 92,1 |
| | 34 | 59,3 | 236 | 96,6 |
| Изопропиловый | 5 | 14,6 | 78 | 83,8 |
| | 15 | 36,3 | 200 | 88,7 |
| | 31 | 49,0 | | |
| <i>n</i> -Бутиловый | 5 | 47,6 | 66 | 89,5 |
| | 15 | 61,0 | 107 | 92,5 |
| | 37 | 76,5 | 230 | 93,0 |
| Изобутиловый | 5 | 29,8 | 60 | 86,8 |
| | 15 | 43,8 | 122 | 92,7 |
| | 30 | 58,9 | 168 | 96,5 |
| Изоамиловый | 5 | 48,0 | 150 | 94,4 |
| | 15 | 61,8 | | |
| | 75 | 93,7 | 200 | 95,8 |
| <i>n</i> -Гексиловый | 5 | 64,1 | 75 | 85,0 |
| | 15 | 76,8 | 158 | 88,8 |
| | 34 | 83,8 | 236 | 96,0 |
| <i>n</i> -Гептиловый | 5 | 68,6 | 75 | 95,1 |
| | 15 | 72,1 | 158 | 98,0 |
| | 34 | 92,5 | | |

Из табл. 3 и рис. 1 видно, что эфиры винилфосфиновой кислоты, содержащие радикалы с равным числом атомов углерода в их основной цепи, полимеризуются с одинаковой или почти одинаковой скоростью. Так, с одинаковой скоростью полимеризуются этиловый и изопропиловый эфиры и *n*-бутиловый и изоамиловый эфиры, а *n*-пропиловый и изобутиловый эфиры полимеризуются со скоростями, незначительно отличающимися друг от друга. Если эфиры винилфосфиновой кислоты (за исключением

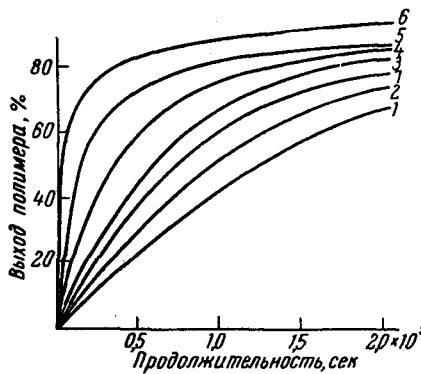


Рис. 1

Рис. 1. Полимеризация эфиров винилфосфиновой кислоты:
1 — этиловый и изопропиловый, 2 — *n*-пропиловый, 3 — метиловый, 4 — *n*-бутиловый и изоамиловый, 5 — *n*-гексиловый, 6 — *n*-гептиловый, 7 — изобутиловый эфиры винилфосфиновой кислоты

Рис. 2. Температура стеклования полимеров *n*-алкильных эфиров винилфосфиновой кислоты

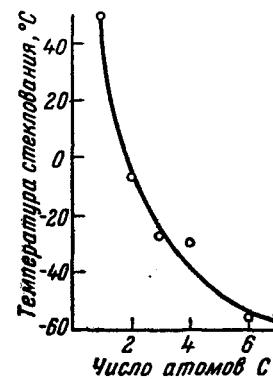


Рис. 2

метилового) расположить в ряд по мере увеличения длины основной цепи алкильного радикала, то оказывается, что чем больше длина алкильного радикала, тем быстрее полимеризуется эфир винилфосфиновой кислоты.

У полученных полимеров эфиров винилфосфиновой кислоты были определены молекулярный вес (эбулиoscкопическим методом) и температуры стеклования (по термомеханическим кривым). Результаты этих определений приведены в табл. 4 и 5; на рис. 2 представлены температуры стеклования полимеров *n*-алкильных эфиров винилфосфиновой кислоты.

Таблица 4
Молекулярные веса полимеров эфиров винилфосфиновой кислоты

| Полимер эфира винилфосфиновой кислоты | Молекулярный вес | Полимер эфира винилфосфиновой кислоты | Молекулярный вес |
|---------------------------------------|------------------|---------------------------------------|------------------|
| Метилового | 6500 | Изобутилового | 1200* |
| Этилового | 3800 | Изоамилового | 3100 |
| <i>n</i> -Пропилового | 7030 | <i>n</i> -Гексилового | 2000 |
| Изопропилового | 2500 | <i>n</i> -Гептилового | 1500 |
| <i>n</i> -Бутилового | 1300 | | |

* Полимер ассоциирует в растворе.

Из табл. 4 видно, что полимеры эфиров винилфосфиновой кислоты обладают низким молекулярным весом, что указывает на большую скорость обрыва цепи. Из табл. 5 и рис. 2 видно, что увеличение длины *n*-алкильного радикала приводит к снижению температуры стеклования полимеров эфиров винилфосфиновой кислоты и, таким образом, в случае полимеров эфиров винилфосфиновой кислоты наблюдается закономерность, найденная для полимеров *n*-алкоксистиролов [5, 6], *n*-алкилстиролов [4] и эфиров акриловой кислоты [3].

Таблица 5

Температура стеклования полимеров эфиров винилфосфиновой кислоты

| Полимер эфира винилфосфиновой кислоты | Температура стеклования полимера, °C | Полимер эфира винилфосфиновой кислоты | Температура стеклования полимера, °C |
|---------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|
| Метилового | 50 | Изобутилового | + 5 |
| Этилового | - 7 | Изоамилового | -17 |
| н-Пропилового | -27 | н-Гексилового | -56 |
| Изопропилового | -25 | н-Гептилового | -55 |
| н-Бутилового | -30 | | |

Полимеры эфиров винилфосфиновой кислоты растворимы в дихлорэтане, в спирте (за исключением полимеров н-гексилового и гептилового эфиров), нерастворимы в бензоле и четыреххлористом углероде; полимер метилового эфира винилфосфиновой кислоты растворим в воде. Полимеры бесцветны, не обладают запахом и негорючи.

Экспериментальная часть

Изопропиловый эфир β -хлорэтилфосфиновой кислоты получают по методике, описанной ранее [1] для синтеза этилового эфира β -хлорэтилфосфиновой кислоты. Из 134 г хлористого алюминия, 138 г треххлористого фосфора, 50 г дихлорэтана и 300 мл изопропилового спирта получают изопропиловый эфир β -хлорэтилфосфиновой кислоты, который после трехкратной перегонки в вакууме имеет т. кип. 73,5—74°/1,5 мм, n_D^{20} 1,4322, d_4^{20} 1,0469; выход 26,5% от теоретического, считая на дихлорэтан.

Найдено %: С 42,15; 42,54; Н 8,31; 8,13; Р 13,14; 13,08;
 $C_8H_{18}O_3PCl$. Вычислено %: С 42,02; Н 7,91; Р 13,55.

Изопропиловый эфир винилфосфиновой кислоты получают по методике, описанной ранее [1] для синтеза этилового эфира винилфосфиновой кислоты. Из 0,4 моля изопропилового эфира β -хлорэтилфосфиновой кислоты и 0,8 моля триэтиламина после 15 час. нагревания при 80—100° получают изопропиловый эфир винилфосфиновой кислоты, который после трехкратной перегонки в вакууме имеет т. кип. 58—59°/2 мм; n_D^{20} 1,4263; d_4^{20} 0,99475; $MR_{\text{найд}}$ 49,53; $MR_{\text{выч}}$ 49,54; выход 32% от теоретического.

Найдено %: Р 15,74; 15,53;
 $C_8H_{17}O_3P$. Вычислено %: Р 16,12.

Пропиловый эфир β -хлорэтилфосфиновой кислоты получают так же, как изопропиловый эфир β -хлорэтилфосфиновой кислоты; т. кип. 90—91°/3,5 мм; n_D^{20} 1,4435; d_4^{20} 1,0914; выход 60% от теоретического, считая на дихлорэтан.

Найдено %: С 41,97; 41,96; Н 8,05; 7,91; Р 13,03; 13,13;
 $C_8H_{18}O_3PCl$. Вычислено %: С 42,02; Н 7,93; Р 13,55.

Пропиловый эфир винилфосфиновой кислоты получают так же, как изопропиловый эфир винилфосфиновой кислоты; т. кип. 83—83,5°/3 мм; n_D^{20} 1,4350; d_4^{20} 1,0057; $MR_{\text{найд}}$ 49,86; $MR_{\text{выч}}$ 49,54; выход 45% от теоретического.

Найдено %: С 50,24; 50,23; Н 9,18; 8,97;
 $C_8H_{17}O_3P$. Вычислено %: С 49,99; Н 8,92.

Изоамиловый эфир β -хлорэтилфосфиновой кислоты получают так же, как изопропиловый эфир β -хлорэтилфосфиновой кислоты; т. кип. $159^\circ/4$ мм; n_D^{20} 1,4464; d_4^{20} 1,0317; $MR_{\text{найд}}$ 73,64; $MR_{\text{выч}}$ 73,35; выход 57% от теоретического.

Найдено %: С 50,62; 50,66; Н 9,60; 9,47; Р 10,77; 10,96; Cl 12,09; 12,46; $C_{12}H_{26}O_3PCl$. Вычислено %: С 50,62; Н 9,18; Р 10,89; Cl 12,42.

Изоамиловый эфир винилфосфиновой кислоты получают так же, как изопропиловый эфир винилфосфиновой кислоты; т. кип. $128,5-129,5/3$ мм; n_D^{20} 1,4400; d_4^{20} 0,9619; $MR_{\text{найд}}$ 68,01; $MR_{\text{выч}}$ 68,03; выход 50% от теоретического.

Найдено %: Р 12,17; 12,03;
 $C_{12}H_{25}O_3P$. Вычислено %: Р 12,45.

n-Гексиловый эфир β -хлорэтилфосфиновой кислоты получают по методике, описанной ранее [1] для синтеза метилового эфира β -хлорэтилфосфиновой кислоты. Из 70 г хлорангидрида β -хлорэтилфосфиновой кислоты и 118 г гексилового спирта (избыток 150%) в присутствии 90 мл триэтиламина в эфире получают гексиповый эфир β -хлорэтилфосфиновой кислоты, который после отгонки растворителя и избытка гексилового спирта и перегонки в высоком вакууме имеет т. кип. $55^\circ/<1 \cdot 10^{-3}$ мм; n_D^{20} 1,4492; d_4^{20} 1,0144; $MR_{\text{найд}}$ 82,73; $MR_{\text{выч}}$ 82,59; выход 50% от теоретического.

Найдено %: Cl 11,45; 11,94; Р 9,96; 9,45;
 $C_{14}H_{30}O_3PCl$. Вычислено %: Cl 11,33; Р 9,90.

n-Гексиловый эфир винилфосфиновой кислоты получают так же, как изопропиловый эфир винилфосфиновой кислоты; т. кип. $62^\circ/<1 \cdot 10^{-3}$ мм; n_D^{20} 1,4450; d_4^{20} 0,95154; $MR_{\text{найд}}$ 77,25; $MR_{\text{выч}}$ 77,29; выход 54% от теоретического.

Найдено %: С 60,26; 60,90; Н 10,38; 10,48; Р 11,17; 10,98;
 $C_{14}H_{29}O_3P$. Вычислено %: С 60,85; Н 10,58; Р 11,20.

n-Гептиловый эфир β -хлорэтилфосфиновой кислоты получают так же, как и *n*-гексиловый эфир β -хлорэтилфосфиновой кислоты; т. кип. $77^\circ/<1 \cdot 10^{-3}$ мм; d_4^{20} 0,9998; n_D^{20} 1,4515; $MR_{\text{найд}}$ 91,88; $MR_{\text{выч}}$ 91,82; выход 47% от теоретического.

Найдено %: Cl 9,82; 10,14; Р 9,12; 8,99;
 $C_{16}H_{34}O_3PCl$. Вычислено %: Cl 10,40; Р 9,08.

n-Гептиловый эфир винилфосфиновой кислоты получают так же, как изопропиловый эфир винилфосфиновой кислоты; т. кип. $64^\circ/<1 \cdot 10^{-3}$ мм; d_4^{20} 0,9412; n_D^{20} 1,4448; $MR_{\text{найд}}$ 86,53; $MR_{\text{выч}}$ 86,49; выход 46% от теоретического.

Найдено %: Р 10,13; 9,79;
 $C_{16}H_{38}O_3P$. Вычислено %: Р 10,11.

Втор-Октиловый эфир β -хлорэтилфосфиновой кислоты получают так же, как *n*-гексиловый эфир β -хлорэтилфосфиновой кислоты; т. кип. $92^\circ/<1 \cdot 10^{-3}$ мм; d_4^{20} 0,9609; n_D^{20} 1,4472; $MR_{\text{найд}}$ 102,6; $MR_{\text{выч}}$ 101,6; выход 29% от теоретического.

Найдено %: Cl 3,14; 3,60; Р 9,45; 9,66;
 $C_{18}H_{38}O_3PCl$. Вычислено %: Cl 9,61; Р 8,40.

Найденное содержание хлора значительно ниже вычисленного, что указывает на то, что в процессе получения втор-октилового эфира β -хлорэтилфосфиновой кислоты произошло его дегидрохлорирование и образовалась смесь этого эфира с втор-октиловым эфиром винилфосфиновой кислоты; это также отразилось на содержании фосфора и на значениях d_4^{20} , n_D^{20} и MR .

втор-Октиловый эфир винилфосфиновой кислоты получают так же, как изопропиловый эфир винилфосфиновой кислоты; т. кип. $66^{\circ}/<1 \cdot 10^{-3}$ мм; $d_4^{20} 0,92336$; $n_D^{20} 1,4454$; $MR_{\text{найд}} 95,88$; $MR_{\text{выч}} 95,73$; выход 14% от теоретического.

Найдено %: С 65,11; 64,94; Н 11,21; 11,27; Р 9,21; 9,04;
 $C_{18}H_{37}O_3P$. Вычислено %: С 65,02; Н 11,21; Р 9,31.

Полимеризация эфиров винилфосфиновой кислоты. Полимеризацию эфиров винилфосфиновой кислоты проводят в блоке, в запаянных ампулах при $50 \pm 0,1^{\circ}$ в атмосфере азота в присутствии 2 мол.% перекиси бензоила. Через определенные промежутки времени ампулы извлекают из термостата, полимер переносят из ампулы (или помещают вместе с разбитой ампулой) в круглодонную колбу и отгоняют мономер с водяным паром. Воду выпаривают, полимер растворяют в дихлорэтане, раствор фильтруют и упариваю. Полимер сушат до постоянного веса в вакууме при 56° .

Выражаем нашу благодарность С. Р. Рафиковой и Г. Л. Слонимскому и их сотрудникам за определение молекулярного веса и снятие термомеханических кривых.

Выводы

1. Впервые получены *n*-пропиловый, изопропиловый, изоамиловый, *n*-гексиловый, *n*-гентиловый и втор-октиловый эфиры винилфосфиновой кислоты.
2. Получены полимеры метилового, этилового, *n*-пропилового, изопропилового, *n*-бутилового, изобутилового, изоамилового, *n*-гексилового и *n*-гентилового эфиров винилфосфиновой кислоты и определены их молекулярные веса и температуры стеклования.
3. Показано, что скорость полимеризации эфиров винилфосфиновой кислоты возрастает с увеличением длины основной цепи алкильной группы; исключение составляет метиловый эфир.

Институт элементоорганических соединений АН СССР Поступила в редакцию
 9 III 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Колесников, Е. Ф. Родионова, Л. С. Федорова, Высокомолек. соед., I, 367, 1959.
2. Г. С. Колесников, Г. М. Погосян, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 335.
3. O. Rehberg, O. Fisher, Ind. Eng. Chem., 40, 1431, 1948.
4. C. G. Overberger, C. F. Fraizer, J. Mandelman, H. F. Smith, J. Amer. Chem. Soc., 75, 3326, 1953.
5. Г. С. Колесников, Г. М. Погосян, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 227.
6. Г. С. Колесников, Г. М. Погосян, Ж. общ. химии, 27, 3009, 1957.

CARBOCHAIN POLYMERS AND COPOLYMERS. XV. SYNTHESIS AND POLYMERIZATION OF THE ESTERS OF VINYLPHOSPHINIC ACID

H. S. Kolesnikov, E. F. Rodionova

Summary

The *n*-propyl, isopropyl, isoamyl, *n*-hexyl, *n*-heptyl and sec-octyl esters of vinylphosphinic acid have been synthesized and the polymers of these esters (excepting sec-octyl) and of the earlier synthesized methyl, ethyl, *n*-butyl and isobutyl esters of this acid have been obtained by polymerization in the presence of benzoyl peroxide. It has been found that with increasing length of the *n*-alkyl radical of the ester of vinylphosphinic acid, the vitrification temperature of the polymer falls. The rate of polymerization of the esters of vinylphosphinic acid increases with the length of the principal chain of the alkyl group; an exception is the methyl ester.